ZUR

KENNTNIS EINIGER PERHALOÏDE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ADOLF SAMTLEBEN

AUS FRANKENHAUSEN A. KYFFH.

LEIPZIG

DRUCK VON W. DRUGULIN

1899.

ZUR

KENNTNIS EINIGER PERHALOÏDE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ADOLF SAMTLEBEN

AUS FRANKENHAUSEN A. KYFFH.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

LEIPZIG

DRUCK VON W. DRUGULIN

1899.

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN

DANKBARKEIT GEWIDMET.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium des Herrn Professor Dr. R. Nietzki ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Nietzki, für die Ratschläge, die er mir im Laufe der Arbeit bereitwilligst erteilte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Das Verhalten der Halogene gegen die stickstoffhaltigen Basen der aliphatischen und aromatischen Reihe ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen.

Bei der Einwirkung von Chlor und Brom allein oder bei Gegenwart von Alkalien auf primäre und sekundäre Amine der Fettreihe erhielten A. W. Hofmann und Tscherniak[1]) sogenannte Halogenalkylamine, die als Derivate des Chlor- und Bromstickstoffs zu betrachten sind. Sie stellten unter anderen Methyldibromamin CH_3NBr_2, Aethyldichloramin $C_2H_5NCl_2$ und Dipropylchloramin $(C_3H_7)_2NCl$ dar. Auf analoge Weise gelangte Raschig[2]) zu Methyldijodamin CH_3NJ_2 und Joddimethylamin $(CH_3)_2NJ$.

Ganz anders gestaltet sich die Einwirkung von Halogenen auf die halogenwasserstoffsauren Salze der sekundären und tertiären, aliphatischen Amine.

Pictet und Krafft[3]) zeigten, dass salzsaures Dimethyl- und Trimethylamin 1 Molekül Chlorjod anlagern unter Bildung der Chlorjodide:

$$HN(CH_3)_2HCl{\cdot}ClJ \text{ und } N(CH_3)_3HCl{\cdot}ClJ.$$

Schon früher hatte Weiss[4]) aus den Jodhydraten derselben Basen und Jod Additionsprodukte von der Formel:

$$HN(CH_3)_2HJ{\cdot}J_4 \text{ und } N(CH_3)_3HJ{\cdot}J_4$$

erhalten.

---

[1]) B. B. 8, 1470; 9, 146; 16, 558; 23. Ref. 386.
[2]) Ann. d. Chem. 230, 222.
[3]) Bl [3] 7, 74.
[4]) Ann. d. Chem. 267, 257.

Die Fähigkeit, Additionsprodukte zu bilden, besitzen besonders die Jodüre der Ammoniumbasen, indem sie, wie Weltzien und Geuther[1]) nachwiesen, Tri-, Penta-, Hepta- und Enneajodide bilden. Ebenso sind die Diazoverbindungen ausgezeichnet durch ihr Vermögen, direkt Brom aufzunehmen und unlösliche Perbromide zu bilden: z. B.

$$C_6H_5N = NBr + Br_2 = C_6H_5N = NBr \cdot Br_2.$$

Ostermeyer[2]) lehrte die Additionsfähigkeit der Chlormethylate vom Pyridin und Chinolin kennen und beschrieb Körper von der Zusammensetzung:

$$C_5H_5N{<}^{CH_3}_{Cl} \cdot ClJ \text{ und } C_9H_7N{<}^{CH_3}_{Cl} \cdot ClJ.$$

Durch Einwirkung von Chlorjod auf Pyridin, Piperidin und Chinolin, sowie auf deren Chlorhydrate gelangte Dittmar[3]) zu Verbindungen, denen (für Chinolin geschrieben) die Formeln

$$C_9H_7N \cdot ClJ \text{ und } C_9H_7N \cdot HCl \cdot ClJ$$

zukommen.

Später erhielt Claus[4]) auch Brom- und Jodadditionsprodukte des Chinolins von analoger Zusammensetzung und vermochte an die Propylhalogenverbindungen derselben Base 1 und 2 Moleküle eines Halogens anzulagern.

Aus den bisher gemachten Beobachtungen erhellt, dass mit wenigen Ausnahmen fast alle stickstoffhaltigen Basen der aliphatischen und aromatischen Reihe die Fähigkeit besitzen, in saurer oder neutraler Lösung mit Halogenen Additionsprodukte zu bilden. Man hat diese Körper allgemein als Perhaloïde bezeichnet. Während auch von den primären Aminen der Benzolreihe z. B. vom Anilin und Tolnidin Perjodide dargestellt worden sind, hat man die sekundären und tertiären Amine derselben Reihe noch nicht in dieser Richtung studiert.

Die vorliegende Abhandlung enthält die Resultate der Untersuchungen über das Verhalten der Halogene gegen tertiäre und sekundäre Amine der Benzolreihe, sowie gegen einige cyklische Acetonbasen in saurer Lösung.

Bekanntlich reagieren Chlor, Brom und Jod auf freie ter-

---

[1]) Ann. d. Chem. 86, 292; 91, 33; 240, 72.

[2]) u. [3]) B. B. 18, 591 u. 1612. [4]) B. B. 19, 1582, 2763.

tiäre Amine der Benzolreihe sofort unter Bildung von Substitutionsprodukten, und zwar tritt das Halogen zumeist in Parastellung zum Stickstoff, falls dieselbe nicht besetzt ist. Lässt man dagegen das Halogen auf die Chlor-, Brom- oder Jodhydrate der Basen einwirken, so bilden sich gut krystallisierende, gefärbte Additionsprodukte. In fast allen Fällen reagieren molekulare Mengen von halogenwasserstoffsaurem Amin und Halogen so auf einander ein, dass sich die Additionsprodukte durch die allgemeine Formel — $R \cdot HX \cdot X_2$ — ausdrücken lassen, worin R ein tertiäres Amin und X ein Halogenatom bedeutet. Von den möglichen Formen dieser Perhaloïde sind die folgenden dargestellt worden:

1. $R \cdot HCl \cdot ClJ$
2. $R \cdot HBr \cdot Br_2$
3. $R \cdot Br \cdot BrJ$
4. $R \cdot HJ \cdot J_2$

Dagegen gelang es nicht, ein Perchlorid vom Typus $R \cdot HCl \cdot Cl_2$ zu gewinnen.

Den rein tertiären Aminen ähnlich verhalten sich deren Substitutionsprodukte. Wenn aber der basische Charakter des tertiären Stickstoffs durch saure Substituenten aufgehoben ist, findet keine Addition statt. Z. B. können Dimethylanilinsulfosäure und Dinitro-Dimethylanilin keine Perhaloïde bilden. Das Tetramethyldiamidobenzophenon, das zwei tertiäre Amingruppen enthält, nimmt die doppelte Menge Halogen auf. Ein abweichendes Verhalten zeigte das Chlorhydrat des Nitrosodimethylanilins, das nur 1/2 Molekül Chlorjod anzulagern vermag. Auch die freie Base verhält sich ähnlich abweichend, indem sie, wie Dafert[1]) fand, mit Jod Verbindungen von der Zusammensetzung

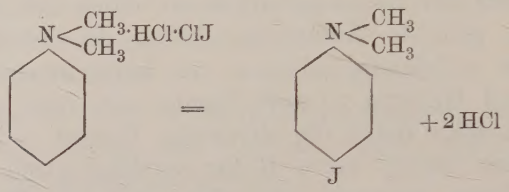
$$2\,C_6H_4{<}^{NO}_{N(CH_3)_2} \cdot J_3 \text{ und } 3\,C_6H_4{<}^{NO}_{N(CH_3)_2} \cdot J_2$$

liefert.

Wie die meisten Perhaloïde zeigen auch die der tertiären Amine eine relativ geringe Beständigkeit. Mit Ausnahme der Perjodide werden sie schon durch kaltes Wasser zersetzt. Während aber die Chlorjodverbindungen des freien Trimethylamins, Pyridins und Chinolins sowie deren Chlorhydrate durch Natronlauge gespalten werden, findet bei den Chlorjodverbin-

[1]) Monatsh. f. Chem. 4, 496.

dungen des Dimethyl- und Diaethylanilins in Berührung mit Natronlauge eine Umlagerung in der Weise statt, dass das Jodatom in den Kern in Parastellung zur Amidogruppe wandert z. B.



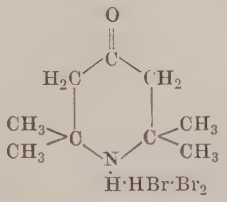
Derselben Umwandlung unterliegen die Perjodide und Perbromide, letztere besonders leicht. Ist indessen die Parastellung besetzt, so erfolgt Abspaltung der Halogene unter Rückbildung des Amins, oder es tritt Verharzung ein. Eine gleiche Wirkung wie Natronlauge hat wässriges Ammoniak und Sodalösung. Versuche, die Parastellung im o-Diaethyl- und Dimethyl-Toluidin mit Jod zu besetzen, gelangen nicht, vielmehr werden diese Basen beim Behandeln ihrer Perjodide oder Chlorjodide mit Alkalien unverändert zurückerhalten.

Wie bereits das Tetramethyldiamidobenzophenon zeigt, bleibt den tertiären Aminen in ihren Verbindungen mit anderen Körpern die Fähigkeit, Halogene zu addieren, erhalten; z. B. geben Methylenblau, Rhodamin und Krystallviolett mit Jod und Chlorjod gut charakterisierte Additionsprodukte.

Ebenso wie die tertiären, besitzen auch die sekundären, aromatischen Amine in ihren Halogenhydraten die Neigung, Halogene anzulagern. Dieselbe erstreckt sich aber nur auf Jod und Chlorjod, während das energischer wirkende Brom selbst bei niedrigen Temperaturen substituierend wirkt. Mit Ausnahme des salzsauren Methylanilinchlorjodids erwiesen sich die Perhaloïde der sekundären Amine als wenig charakteristische Körper, zumeist als zähe Flüssigkeiten, die sich kaum in zur Analyse geeignete Form bringen liessen. Bei den Chlorjodiden des Methyl- und Aethylanilinchlorhydrats findet analog wie bei denen des Dimethyl- und Diaethylanilins unter Einwirkung von Alkalien eine Wanderung des Jods in den Kern in Parastellung zum Stickstoff statt.

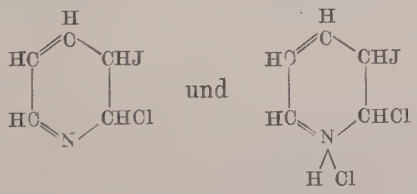
Auch die cyklischen Acetonbasen besitzen als sekundäre

Amine die Eigenschaft, Perhaloïde zu bilden. Von ganz besonderem Interesse sind die Perbromide derselben. Vor kurzem hat Pauly[1]) über ein sehr unbeständiges Perbromtriacetonaminbromhydrat von der Formel



berichtet. Auch andere Basen dieser Reihe wie Triacetonalkamin, Triacetonin, γ-Brom- und γ-Jodtetramethylpiperidin vermögen Perbromide zu liefern. Dieselben besitzen geringe Beständigkeit und zerfallen beim Kochen mit Wasser in ihre Komponenten. Während aber die Perhaloïde der sekundären, aromatischen Amine unterm Einflusse von Alkalien im Kern substituiert werden, findet bei den Perbromiden der cyklischen Acetonbasen die Substitution am Stickstoff statt. Die entstehenden N-bromierten Körper sind in jeder Beziehung die Analoga der von Hofmann und Tscherniak dargestellten Halogenalkylamine, da sie mit Säuren ihr Brom verlieren, sich aber gegen Wasser und Alkalien recht beständig erweisen.

Über die Konstitution der Perhaloïde sind verschiedene Ansichten geäussert worden. Ostermeyer und Dittmar nehmen an, dass beim Pyridin und Chinolin, sowie deren Chlorhydraten die Addition des Chlors und Jods an 2 benachbarten Kohlenstoffatomen stattfindet und stellen für diese Chlorjodide folgende Formeln auf:



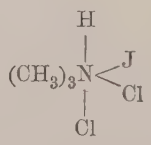
Diese Annahme stimmt aber nicht überein mit dem Verhalten dieser Additionsprodukte gegen Alkalien. Die letzteren

[1]) B. B. XXXI 669.

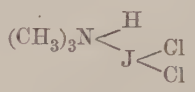
sollten bisherigen Erfahrungen gemäss 1 Molekül Chlor- oder Jodwasserstoff abspalten unter Bildung von jod- oder chlorsubstituierten Basen. In Wirklichkeit spalten Alkalien aber Chlor und Jod ab. Ferner erklärt die Konstitution keineswegs die Existenz der im Verhalten durchaus ähnlichen Chlorjodide des Piperidins und Trimethylamins.

Aus diesen Gründen haben sich Pictet und Krafft dahin ausgesprochen, dass bei der Anlagerung von Chlorjod an die Chlorhydrate von Aminen entweder das Stickstoffatom oder das Jodatom erhöhte Valenz zeigt. Für das salzsaure Trimethylaminchlorjodid lassen sie die Möglichkeit zwischen folgenden 2 Formeln offen:

I.



II.



Geuther erklärt in den Perjodiden der Ammoniumbasen die Anordnung der Jodatome so, dass eines derselben die 5. Valenz des Stickstoffs sättigt und mit seinen verbleibenden Valenzen 2, 4 oder 6 Jodatome bindet.

Die Annahme einer Polyvalenz des Jods trägt den Chlorjodiden und Perjodiden Rechnung, sie erklärt aber die Bindungsverhältnisse in den Perbromiden nicht. Da ein mehrwertiges Bromatom in den organischen Verbindungen noch nicht beobachtet worden ist, so scheint die Annahme einer Siebenwertigkeit des Stickstoffs in den Perhaloïden am meisten Berechtigung zu haben.

Experimenteller Teil.

Salzsaures Dimethylanilinchlorjodid.

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}HCl\cdot ClJ.$$

Zur Darstellung dieses Körpers wird so verfahren, dass man die berechnete Menge Chlorjodsalzsäure in die auf 0° abgekühlte, stark salzsaure Lösung von Dimethylanilin einfliessen lässt.

Dabei scheidet sich ein gelber krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wird abfiltriert und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Man erhält ihn auf diese Weise in schönen gelben Nadeln vom Schmp. 77°.

Das Chlorjodid hält sich im Exsiccator lange Zeit unverändert, an der Luft verliert es Jod und verschmiert. In Alkohol, Chloroform und Eisessig ist es ungemein leicht löslich, in Äther nur schwer.

Das über Kali getrocknete Perhaloïd lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·3790 g Substanz lieferten 0·4161 g Kohlensäure und 0·1390 g Wasser.
II. 0·2100 g „ „ 0·1500 g Jodsilber und 0·1901 g Chlorsilber.
III. 0·1986 g „ „ bei 29° C und 739 $^{m}/_{m}$ Druck 8 ccm N.

Berechnet für: $C_6H_5N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}HCl\cdot ClJ$	Gefunden: I.	II.	III.
Cl = 22·18 %	—	22·38	—
J = 39·68 %	—	38·60	—
C = 30·00 %	29·94	—	—
H = 3·75 %	4·07	—	—
N = 4·37 %	—	—	4·44

Trägt man das salzsaure Dimethylanilinchlorjodid unter kräftigem Manipulieren in wässriges Ammoniak ein, so lagert es sich momentan um in p-Jod-Dimethylanilin. Die Umlagerung ist quantitativ, sodass sie zu einer Darstellung des Joddimethylanilins dienen kann. Das letztere schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 79° und

stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem von Weber[1]) beschriebenen überein.

Beim Vereinigen der alkoholischen Lösungen von Platinchlorid und salzsaurem Dimethylanilinchlorjodid bildet sich das Platindoppelsalz des p-Joddimethylanilins, indem auch hier das Jodatom von der Seitenkette in den Kern wandert. Eine Analyse bestätigte die Formel

$$\left[C_6H_4JN{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\cdot HCl\right]_2PtCl_4$$

0·2024 g Substanz gaben 0·0431 g Platin.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 21·48 %	21·28 %.

Salzsaures Diaethylanilin und Chlorjod.

Die entsprechende Chlorjodverbindung vom Diaethylanilin wird beim Zusammenbringen der Komponenten als ein in der Kälte nicht erstarrendes Öl erhalten.

Da dasselbe nicht zu reinigen war, musste von einer Analyse Abstand genommen werden. Beim Verreiben des zähflüssigen, gelben Perhaloïds mit Sodalösung findet ebenfalls Umlagerung statt, indem das Jod in den Kern wandert, und es entsteht

p-Joddiaethylanilin.

$$C_6H_4JN{<}\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}.$$

Der Körper bildet auf diese Weise erhalten eine grüngefärbte, krystallinische Masse, die sich in Alkohol leicht löst und durch Kochen mit Tierkohle entfärbt wird.

Aus konzentrierter alkoholischer Lösung krystallisiert die Base in langen Prismen vom Schmp. 32°.

Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz gab folgende Werte:

0·2411 g Substanz lieferten 0·2054 g Jodsilber.

Berechnet für: $C_6H_4JN(C_2H_5)_2$	Gefunden:
J = 46·18 %	46·03 %.

[1]) B. B. 10, 765.

Das jodwasserstoffsaure Salz der Base ist in kaltem Wasser wenig löslich, aus heissem krystallisiert es in kleinen, weissen Blättchen.

Bei der Elementaranalyse dieses Salzes ergaben 0·1733 g Substanz 0·1880 g Kohlensäure und 0·0651 g Wasser.

Berechnet für: $C_6H_4JN(C_2H_5)_2 \cdot HJ$	Gefunden:
C = 29·77 %	29·58 %
H = 3·72 %	4·17 %.

Salzsaures p-Bromdimethylanilinchlorjodid.

$$C_6H_4BrN{<}^{CH_3}_{CH_3}HCl \cdot ClJ$$

wird in analoger Weise wie das Chlorhydrat des Dimethylanilinchlorjodids dargestellt. Wenn man eine verdünnte, salzsaure Lösung von p-Bromdimethylanilin mit der molekularen Menge Chlorjodsalzsäure versetzt, so findet zunächst keine Abscheidung statt. Nach längerem Stehen in Eis erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei gelber Krystallnadeln.

Das abfiltrierte und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisierte Produkt bildet relativ beständige, citronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 113°.

Durch Kochen mit Wasser, sowie beim Behandeln mit Alkalien und Ammoniak bildet sich aus dem salzsauren p-Bromdimethylanilinchlorjodid unter teilweiser Verharzung p-Bromdimethylanilin zurück.

Die Bestimmung des addierten Halogens geschah durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Perhaloïds mit Jodkaliumlösung. Dabei wird durch das Chlor des Chlorjods die äquivalente Menge Jod im Jodkalium eliminiert, und das Gesamtjod kann mit Thiosulfat titriert werden.

I. 0·5929 g Substanz verbrauchten 29·85 ccm $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlösung.
II. 0·2503 g „ gaben bei 743 $^m/_m$ Druck und 17° C = 7·9 ccm N.

Berechnet für: $C_6H_4BrN{<}^{CH_3}_{CH_3}HCl \cdot ClJ$	Gefunden: I.	II.
Addiert. (Cl + J) = 40·72 %	40·95 %	—
N = 3·50 %	—	3·57 %.

Salzsaures Tetramethyldiamidobenzophenonchlorjodid.

$$CO<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2HCl\cdot ClJ\\ C_6H_4N(CH_3)_2HCl\cdot ClJ\end{matrix}$$

Dieses Additionsprodukt scheidet sich beim Versetzen der salzsauren Lösung von Tetramethyldiamidobenzophenon mit der zweifachen, molekularen Menge Chlorjodsalzsäure als bald erstarrendes Öl aus.

Durch Krystallisieren aus verdünnter Salzsäure gewinnt man dasselbe in schönen, gelben Prismen vom Schmelzpunkt 76°.

Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz lieferte folgende Werte:

I. 0·2611 g Substanz gaben bei 14° C und 738 $^{m}/_{m}$ Druck 10·3 ccm N.
II. 0·2848 g „ „ 0·4420 g Chlor- und Jodsilber.

Berechnet für:	Gefunden:	
$CO<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2HCl\cdot ClJ\\ C_6H_4N(CH_3)_2HCl\cdot ClJ\end{matrix}$	I.	II.
$(Cl_2+J) = 59{\cdot}45\,\%$	—	58·84 %
$N = 4{\cdot}20\,\%$	4·50 %	—

Schweflige Säure wirkt auf salzsaures Tetramethyldiamidobenzophenonchlorjodid unter Abspaltung von Chlorjod und Rückbildung des Ketons, Alkalien hingegen bewirken Verharzung.

Beim Zusatz von Pikrinsäurelösung zur alkoholischen Lösung des Perhaloïds wird Chlorjod abgespalten, und es bildet sich das bereits bekannte, in granatroten Nadeln krystallisierende Pikrat des Tetramethyldiamidobenzophenons vom Schmelzpunkt 153—154°.

Salzsaures Nitrosodimethylanilinchlorjodid.

$$\left[C_6H_4<\begin{matrix}NO\\ N(CH_3)_2\end{matrix}HCl\right]_2ClJ.$$

Der Körper fällt als goldgelber, fein krystallinischer Niederschlag aus, wenn man die wässrige Lösung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin mit der Hälfte der molekularen Menge Chlorjodsalzsäure versetzt.

Aus verdünnter Salzsäure krystallisiert er in beständigen, mikroskopisch kleinen Nadeln, die sich bei 164° zersetzen.

In Alkohol ist der Körper im Gegensatz zu den übrigen, erhaltenen Chlorjodiden schwer löslich.

Man kann das salzsaure Nitrosodimethylanilinchlorjodid auch erhalten, wenn man der salzsauren, alkoholischen Lösung vom Chlorhydrat des Dimethylanilinchlorjodids unter guter Kühlung Natriumnitrit zufügt. Die Reaktion verläuft so wie die Bildung von Nitrosodimethylanilin aus Dimethylanilin und lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$2\,C_6H_5N{<}^{CH_3}_{CH_3}HCl\cdot ClJ + 2\,HNO_2 =$$

$$\left[C_6H_4{<}^{NO}_{N(CH_3)_2}HCl\right]_2ClJ + ClJ + 2\,H_2O.$$

Halogenbestimmung, sowie Verbrennung bewiesen, dass der Körper durch Anlagerung von 1 Molekül Chlorjod an 2 Moleküle salzsaures Nitrosodimethylanilin entstanden war.

I. 0·2232 g Substanz lieferten 0·0870 g Kohlensäure und 0·0294 g Wasser.
II. 0·3101 g „ gaben bei 15° C und 744 $^{m}/_{m}$ Druck 26·5 ccm N.
III. 0·2814 g „ „ 0·1182 g Jodsilber und 0·2253 g Chlorsilber.

Berechnet für: $\left[C_6H_4{<}^{NO}_{N(CH_3)_2}HCl\right]_2ClJ$	I.	II.	III.
C = 35·85 %	35·92 %	—	—
H = 4·11 %	4·32 %	—	—
Cl = 19·88 %	—	19·80 %	—
J = 23·71 %	—	22·79 %	—
N = 10·45 %	—	—	9·79 %

Schweflige Säure, Alkalien und Ammoniak spalten das Chlorjodid in seine Komponenten.

Perbromdiaethylanilinbromhydrat.

$$C_6H_5N{<}^{C_2H_5}_{C_2H_5}HBr\cdot Br_2$$

entsteht, wenn man zur stark abgekühlten, konzentrierten Lösung des Bromhydrats vom Diaethylanilin möglichst schnell die berechnete Menge Brom in Bromkaliumlösung zufliessen lässt.

Dabei fällt ein krystallinischer, orangeroter Körper aus, der in den meisten Lösungsmitteln schwer, dagegen in Chloroform löslich ist. Aus letzterem krystallisiert das Perbromid beim Verdunsten in granatroten Prismen vom Schmelzpunkt 81°.

Infolge seiner Unbeständigkeit fielen die Brombestimmungen stets zu niedrig aus.

I. 0·2907 g Substanz gaben 0·4050 g AgBr
II. 0·3557 g „ „ 0·4983 g „
III. 0·3510 g „ „ 0·4947 g „

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_6H_5N<^{C_2H_5}_{C_2H_5}HBrBr_2$	I.	II.	III.
Br = 61·53 %	59·28 %	59·61 %	60·00 %.

Die Unbeständigkeit äussert sich darin, dass das Perbromdiaethylanilinbromhydrat sich beim Liegen an der Luft entfärbt und in das Bromhydrat des bei 33° schmelzenden p-Bromdiaethylanilins übergeht.

Zum Beweis dafür wurde eine Portion des farblos gewordenen Perbromids mit Natronlauge geschüttelt und die abgeschiedene Base nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol und Trocknen analysiert:

0·2367 g Substanz lieferten 0·1944 g Bromsilber.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4BrN<^{C_2H_5}_{C_2H_5}$	
Br = 35·08 %	34·94 %.

Die gleiche Umlagerung erleidet das Perbromid beim Behandeln mit schwefliger Säure und Alkalien, sowie beim Kochen mit Wasser, Alkohol, Aceton und verdünnter Bromwasserstoffsäure. Aus Jodkalium macht das Perbromid augenblicklich Jod frei.

Perjod-o-Diaethyltoluidinjodhydrat.

$$C_6H_4<^{CH_3}_{N(C_2H_5)_2}HJ\cdot J_2$$

Wird der halogenwasserstoffsauren oder schwefelsauren Lösung von o-Diaethyltoluidin die berechnete Menge Jod (1 Molekül) in Jodkaliumlösung langsam zugesetzt, so fällt ein

stahlblauer, krystallinischer Niederschlag aus, der sich ohne Zersetzung mit Wasser waschen lässt.

Das Reaktionsprodukt besteht aus Perjod-o-Diaethyltoluidinjodhydrat und ist löslich in Alkohol, Äther, wie auch in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Aus Alkohol krystallisiert es in schwarzbraunen Prismen, die bei 100° schmelzen.

Beim Erhitzen mit Wasser verliert das Perjodid etwas Jod, durch heisse Alkalien und Ammoniak wird alles Jod abgespalten unter Regenerierung des Amins.

Zur Bestimmung des addierten Jods wurde die Substanz in Alkohol gelöst und mit Thiosulfatlösung titriert. Die Titration und eine Gesamthalogenbestimmung bestätigen die Formel $C_6H_4<^{CH_3}_{N(C_2H_5)_2}HJ\cdot J_2$.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Addiert. J = 46·60 %	46·36 %	—
Gesamt J = 69·96 %	—	69·64 %.

I. 0·4903 g Substanz verbrauchten 17·9 ccm 1/10 Normal-Thiosulfatlösung.
II. 0·2428 g „ gaben 0·3129 g Jodsilber.

Perjod-p-Bromdimethylanilinjodhydrat.

$$C_6H_4<^{Br}_{N(CH_3)_2}HJ\cdot J_2$$

entsteht analog dem vorigen Körper beim Zusatz von Jodlösung zur halogenwasserstoffsauren oder schwefelsauren Lösung von p-Bromdimethylanilin. Der braunrote Niederschlag löst sich in fast allen organischen Lösungsmitteln und krystallisiert aus Alkohol in gut ausgebildeten, schwarzen, rhombischen Tafeln mit metallischem Glanze. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 124 und 125°.

Das Perjodid ist recht beständig, verliert aber beim Kochen mit Wasser einen Teil seines Jods; Bisulfit, Alkalien und Ammoniak spalten in der Hitze alles Jod ab.

Eine titrimetrische Bestimmung des addierten Jods und eine Gesamthalogenbestimmung nach Carius lieferten folgende Werte:

I. 0·9460 g Substanz verbrauchten 32·45 ccm 1/10 Normal-Thiosulfatlösung.
II. 0·2511 g „ gaben 0·3852 g Jod- und Bromsilber.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_6H_4<^{Br}_{N(CH_3)_2}HJ\cdot J_2$	I.	II.
Addiert. J = 43·64 %	43·56 %	—
Gesamthalogen (Br + J_3) = 79·20 %	—	79·19 %.

Leitet man über das mit Wasser überschichtete Perjodid Chlor, so geht die schwarze Farbe der Substanz nach und nach in eine gelbe über. Das neugebildete Produkt ist ein Chlorjodid, das sich durch den Schmelzpunkt 113° und seine sonstigen Eigenschaften als identisch mit dem oben beschriebenen salzsaurem p-Bromdimethylanilinchlorjodid erwies. Der Vorgang erfolgt im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_4<^{Br}_{N(CH_3)_2}HJ\cdot J_2 + 4HCl = C_6H_4<^{Br}_{N(CH_3)_2}HCl\cdot ClJ + 2\,ClJ.$$

Perjod-p-Joddimethylanilinjodhydrat.

$$C_6H_4<^{J}_{N(CH_3)_2}HJ\cdot J_2$$

Dieser Körper wird als Niederschlag erhalten, wenn man der salzsauren oder jodwasserstoffsauren Lösung von p-Joddimethylanilin die molekulare Menge Jod in Jodkaliumlösung zusetzt. Die Fällung ist quantitativ, sodass das Filtrat kein p-Joddimethylanilin enthält.

Der braunrote Niederschlag lässt sich, ohne dass Zersetzung eintritt, mit Wasser waschen und löst sich leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Beim Kochen mit Wasser entbindet er als Additionsprodukt freies Jod in grosser Menge; nach anhaltendem Kochen wird der Rückstand völlig jodfrei und enthält dann nur noch p-Joddimethylanilinjodhydrat, was am Schmelzpunkt und den Eigenschaften der durch Natronlauge in Freiheit gesetzten Base erkannt wurde.

Das Perjodid krystallisiert in zwei Formen. Beim Abkühlen einer heissen, gesättigten, alkoholischen Lösung erhält man es in dunkelbraunen Nadeln, dagegen hinterbleibt es bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung in schwarzen, rhombischen Tafeln. Beide Formen zeigen den Schmelzpunkt 101°.

Gegen Alkalien verhält sich das Perjodid wie die vorhergehenden. Die Analyse gab folgende Werte:

I. 0·2226 g Substanz lieferten 0·3321 g Jodsilber.
II. 0·7934 g „ verbrauchten 25 ccm $^1/_{10}$ Normalthiosulfatlösung.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_6H_4<^{J}_{N(CH_3)_2}HJ\cdot J_2$	I.	II.
Addiert. Jod = 40·38 %	—	40·05 %
Gesamt-Jod = 80·76 %	80·62 %	—

Bromwasserstoffsaures p-Bromdimethylanilinbromjodid.

$$C_6H_4<^{Br}_{N(CH_3)_2}HBr\cdot BrJ.$$

Die zur Darstellung dieses Additionsproduktes nötige Bromjodlösung wurde gewonnen, indem eine mit Jod suspendierte Bromwasserstoffsäure mit der dem Jod äquivalenten Menge Brom versetzt wurde. Bei kräftigem Schütteln löst sich alles Jod als Bromjod.

Lässt man eine solche Lösung langsam in die wässrige Lösung von p-Bromdimethylanilin einlaufen, so scheidet sich das Bromjodid als hellbrauner, krystallinischer Niederschlag aus.

Dasselbe ist ziemlich beständig, löst sich leicht in Äther und lässt sich durch Umkrystallisieren aus Bromwasserstoffsäure oder aus Alkohol in schönen braunroten Nadeln vom Schmelzpunkt 119° erhalten.

Von Wasser wird das Perhaloïd unter Zersetzung schwarz gefärbt. Alkalien und Ammoniak bewirken eine Verharzung, wogegen schweflige Säure unter Halogenabspaltung das Amin regeneriert.

Die Analysen stimmen auf die Formel eines Bromjodids.

I. 0·2890 g Substanz gaben 0·4730 g Bromsilber + Jodsilber.
II. 0·3425 g „ „ bei 15° C und 744 $^m/_m$ Druck 9·2 cmm N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_6H_4<^{Br}_{N(CH_3)_2}HBr\cdot BrJ$	I.	II.
$[Br_3 + J]$ = 75·20 %	75·17 %	—
N = 2·86 %	—	3·08 %.

Chlorjod und Trimethylphenylammoniumjodid.

Die Perjodide einiger fettaromatischer Ammoniumbasen sind bereits von Dafert[1]) dargestellt und untersucht worden. Über Chlorjodide derselben Basen ist noch nichts bekannt. Da ein Vergleich derselben mit den Chlorjodiden der tertiären, aromatischen Amine von Interesse war, wurde Chlorjod auf Trimethylphenylammoniumjodid zur Einwirkung gebracht.

Versetzt man die wässrige Lösung von 1 Molekül dieses Körpers mit 1 Molekül Chlorjod, so scheiden sich nach einander zwei Körper aus, von denen der erste dunkelbraun gefärbt ist, während der zweite aus gelben, mikroskopisch kleinen Nadeln besteht.

Der Verlauf der Reaktion wird durch folgende 2 Gleichungen veranschaulicht:

I. $2\,C_6H_5N(CH_3)_3J + ClJ = C_6H_5N(CH_3)_3Cl + C_6H_5N(CH_3)_3J{\cdot}J_2$

II. $C_6H_5N(CH_3)_3Cl + ClJ = C_6H_5N(CH_3)_3Cl{\cdot}ClJ.$

Es wird also in erster Phase das Clor des Chlorjods gegen Jod ausgetauscht unter Bildung eines Perjodids. Auf weiteren Zusatz von Chlorjod fällt das nebenbei gebildete Chlorid der quaternären Base als Chlorjodverbindung aus. Das zuerst entstehende

Trimethylphenylammonium-Perjodid.

$C_6H_5N(CH_3)_3J{\cdot}J_2$

ist schwer in Äther, leicht in Alkohol löslich und krystallisiert aus letzterem in rotbraunen, kupferglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 116°. Es ist identisch mit dem von Dafert erhaltenen Perjodid.

Das in zweiter Linie gebildete

Trimethylphenylammonium-Dichlorjodid.

$C_6H_5N(CH_3)_3Cl{\cdot}ClJ$

ist leicht in Alkohol und Chloroform löslich. Es krystallisiert aus verdünnter Salzsäure in schönen, gelben Nadeln, die bei 118° schmelzen.

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 4, 496.

An der Luft hält sich der Körper unverändert, verliert jedoch beim Kochen mit Wasser Jod. Die Analysen stimmten auf die Formel

$$C_6H_5N(CH_3)_3Cl{\cdot}ClJ.$$

I. 0·2224 g Substanz gaben 0·3449 g Chlorsilber + Jodsilber.
II. 0·2623 g „ „ bei 25° C und 742 $^{m}/_{m}$ Druck 9·8 ccm N.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
$[Cl_2+J]$ =	59·28 %	58·82 %	—
N =	4·19 %	—	4·06 %.

Verdünnte Natronlauge wirkt auf das Perhaloïd derart ein, dass Chlor unter Bildung von unterchlorigsaurem Natrium abgespalten und Trimethylphenylammoniumjodid zurückgebildet wird. Beim Ansäuren mit Salzsäure fällt das Perhaloïd wieder aus.

Verreibt man eine Portion des Dichlorjodids mit wässrigem Ammoniak, so bildet sich ein schwarzer Körper, der, getrocknet, ungemein leicht explodiert und jodhaltig ist. Im Filtrate davon lässt sich Chlor nachweisen.

Wird die schwarze Substanz gelinde mit Salzsäure erwärmt, so geht sie in Lösung und beim Erkalten krystallisiert das ursprüngliche Trimethylphenylammonium-Dichlorjodid aus.

Die Reaktion zwischen letzterem und Ammoniak verläuft aller Wahrscheinlichkeit nach so, dass sich ein Ammoniakrest gegen Chlor austauscht und ein Derivat des Jodstickstoffs entsteht.

Salzsaures Methylanilinchlorjodid.

$$C_6H_5N{<}\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}HCl{\cdot}ClJ$$

kann erhalten werden, wenn man der stark salzsauren Lösung von Monomethylanilin bei Temperaturen möglichst unter 0° die berechnete Menge Chlorjodsalzsäure zusetzt.

Der Körper fällt als gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Er zersetzt sich beim Trocknen an der Luft und ist nach 24 Stunden vollständig verschmiert. Zur Analyse wurde das mit verdünnter Salzsäure ausgewaschene Perhaloïd auf einen Thonteller gestrichen, 6 Stunden über Kali im Exsiccator stehen gelassen und dann mit Salpetersäure und Silbernitrat

im Rohr eingeschlossen. Die Analyse stimmte ungefähr auf die Formel eines Chlorjodids.

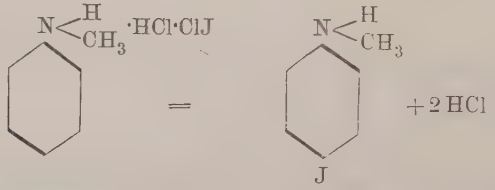
0·2130 g Substanz lieferten 0·3598 g Chlorsilber + Jodsilber.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5N<^{H}_{CH_3}\,HCl{\cdot}ClJ$	
$[Cl_2 + J] = 64{\cdot}70\ \%$	$64{\cdot}07\ \%$.

p-Jodmonomethylanilin.

$$C_6H_4JN<^{H}_{CH_3}$$

Löst man das frisch bereitete salzsaure Methylanilinchlorjodid in Alkohol und versetzt die Lösung mit wässrigem Ammoniak, so findet eine Umlagerung entsprechend folgender Gleichung statt:



Der entstandene Körper ist p-Jodmethylanilin und bildet, so dargestellt, ein dunkelgefärbtes Öl. Dasselbe ist mit Wasserdämpfen flüchtig und sammelt sich beim Destillieren im Dampfstrome als schwach gelb gefärbtes Öl in der Vorlage. Bei längerem Stehen in Eis erstarrt es krystallinisch.

Die Base ist in Alkohol löslich und krystallisiert aus einer konzentrierten Lösung in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 31°.

Eine Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0·2281 g Substanz gaben 0·2289 g Jodsilber.
II. 0·3106 g „ „ bei 22° und 746 $^{m}/_{m}$ Druck 17·2 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_6H_4JN<^{H}_{CH_3}$	I.	II.
$J = 54{\cdot}50\ \%$	$54{\cdot}34\ \%$	—
$N = 6{\cdot}00\ \%$	—	$6{\cdot}15\ \%$.

Das p-Jodmethylanilin zeigt wenig Beständigkeit, da es sich beim Liegen an der Luft bald grün färbt und allmählich

zersetzt. Es besitzt ausgesprochen basischen Charakter und bildet gut krystallisierende Salze. Sein Chlorhydrat wird aus konzentrierter, wässriger Lösung in Form weisser Blättchen erhalten, die ähnlich dem salzsauren Anilin eine graue Farbe annehmen.

Salzsaures Aethylanilin und Chlorjod.

Chlorjod fällt aus der salzsauren Lösung von Aethylanilin bei 0° ein zähflüssiges Öl von gelber Farbe, das auch beim Stehen in der Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Dieses Öl stellt ohne Zweifel das salzsaure Aethylanilinchlorjodid vor. Eine Analyse musste unterbleiben, da dasselbe in keine hierfür geeignete Form zu bringen war.

Löst man den Körper in Alkohol und versetzt die Lösung mit überschüssigem, wässrigem Ammoniak, so findet eine Umlagerung analog der von salzsaurem Methylanilinchlorjodid statt und es entsteht

p-Jodmonoaethylanilin.

$$C_6H_4JN<^{H}_{C_2H_5}$$

Man kann diesen Körper, der stark verunreinigt ist, mit Wasserdampf übertreiben und erhält ihn in der Vorlage als farbloses, bald krystallinisch erstarrendes Öl. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol gewinnt man die Base analysenrein.

Sie krystallisiert in büschelförmig geordneten Nadeln vom Schmelzpunkt 61°. Durch die Analyse wurde die oben angegebene Zusammensetzung bestätigt.

I. 0·2270 g Substanz gaben 0·2170 g Jodsilber.
II. 0·2094 g „ „ bei 22° und 745 $^{m}/_{m}$ Druck 10·7 ccm N.

Berechnet für: $C_6H_4JN<^{H}_{C_2H_5}$	Gefunden: I.	II.
J = 51·41 %	51·66 %	—
N = 5·66 %	—	5·67 %.

Wie das Jodmonomethylanilin besitzt auch das Jodmonoaethylanilin basische Eigenschaften.

Giebt man zur alkoholischen Lösung der Base einige ccm konzentrierte Salzsäure, so scheidet sich nach einiger Zeit das Chlorhydrat als krystallinischer Niederschlag aus, der sich in heissem Wasser leicht löst und beim Erkalten dieser Lösung in Form gut ausgebildeter Prismen gewonnen wird.

Aus der Lösung des Chlorhydrats fällt durch Platinchlorid das Platindoppelsalz der Base $\left[C_6H_4JN<\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}HCl\right]_2PtCl_4$ aus. Dasselbe erhält man durch Umkrystallisieren aus heissem, platinchloridhaltigem Wasser in goldgelben Blättchen. Bei der Platinbestimmung des im Exsiccator getrockneten Salzes wurden folgende Zahlen erhalten:

0·2287 g Substanz gaben 0·0489 g Platin.

Berechnet für:	Gefunden:
$\left(C_6H_4JN<\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\cdot HCl\right)_2PtCl_4$	
Pt = 21·48 %	21·38 %.

Aethylanilinbromhydrat und Brom.

In der Absicht, ein Perbromid zu gewinnen, liess ich in eine stark abgekühlte, wässrige Lösung von Aethylanilinbromhydrat die molekulare Menge Brom in Bromkaliumlösung einfliessen. Die bei jedem Tropfen entstehende rote Trübung verschwindet unmittelbar und nach Zusatz vom gesamten Brom ist die Lösung farblos. Es findet also Substitution statt. Auch nach Zusatz eines zweiten Moleküls Brom bildet sich kein orangerotes Perbromid, vielmehr fällt ein schwach grüngefärbter Körper aus.

Das so erhaltene

Dibrommonoaethylanilin

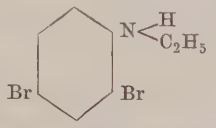
$$C_6H_3Br_2N<\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}$$

wurde mit Wasser ausgewaschen und einige Male aus Alkohol, der es in der Hitze leicht löst, umkrystallisiert. Es bildet weisse Blättchen, die bei 56° schmelzen.

Die Thatsache, dass der Körper nicht aus bromwasserstoffsaurer Lösung als Bromhydrat ausfällt, beweist, dass er

keine basischen Eigenschaften besitzt. In konzentrierter Salzsäure löst er sich zwar, scheidet sich aber beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder ab.

Da das erste Bromatom erfahrungsgemäss in p-Stellung zum Stickstoff und ein zweites in Orthostellung zur Amidogruppe tritt, so kommt dem Dibrommonoaethylanilin wahrscheinlich folgende Konstitution zu:

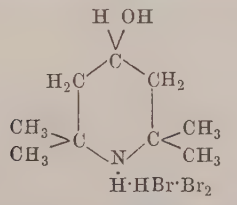


Die im Exsiccator getrocknete Substanz wurde analysiert.

I. 0·3085 g Substanz gaben 0·4150 g Bromsilber.
II. 0,2830 g „ „ bei 21° und 740 $^{m}/_{m}$ Druck 14 ccm N.

Berechnet für: $C_6H_3Br_2NHC_2H_5$	Gefunden: I.	II.
Br = 57·34 %	57·24 %	—
N = 5·01 %	—	5·47 %.

Perbromtriacetonalkaminbromhydrat.



Das durch Reduktion mit Natriumamalgam aus Triacetonamin erhaltene Triacetonalkamin wird, wenn man sein Chlor- oder Bromhydrat mit der molekularen Menge Brom, in Bromkalium gelöst, versetzt, als Perbromid ausgefällt. Man thut gut, beide Lösungen in der Kälte zusammenzubringen.

Der orangerote Niederschlag riecht schwach nach Brom und löst sich leicht in Chloroform. Beim Verdunsten dieser Lösung hinterbleibt er in orangeroten Nadeln, die sich bei 160° zersetzen.

Das Perbromid verliert beim Digerieren mit verdünnter Salzsäure und Bromwasserstoffsäure, sowie beim Kochen mit Wasser sein Brom. Dasselbe findet auch statt bei längerem

Liegen der trocknen Substanz an der Luft, welchen Vorgang man an der allmählichen Entfärbung des Perbromids verfolgen kann.

Perbromtriacetonalkaminbromhydrat ist sehr leicht löslich in Aceton und Alkohol; ersteres wird beim Stehen unter Abscheidung bromwasserstoffsaurer Base bromiert, letzteres beim Kochen in Aldehyd übergeführt.

Aus Jodkalium setzt das Perbromid augenblicklich Jod in Freiheit.

Infolge der Zersetzlichkeit ergaben die Brombestimmungen zu niedrige Werte

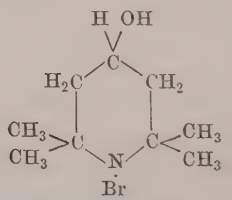
I. 0·2015 g Substanz lieferten 0·2815 g Bromsilber.
II. 0·2221 g „ „ 0·3107 g „

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_9H_{19}NO \cdot HBr \cdot Br_2$	I.	II.
Br = 60·30 %	59.44 %	59·52 %.

Schüttelt man den frisch gefällten Körper kräftig mit verdünnter Natronlauge oder Sodalösung, so findet in glatter Weise Umlagerung statt, und zwar so, dass unter Bromwasserstoffaustritt ein Bromatom an den Stickstoff tritt.

Der entstehende Körper ist

N-Bromtriacetonalkamin.



Dasselbe ist in geringen Mengen in heissem Wasser löslich, sehr leicht in Chloroform und Aceton. Aus heisser Ligroïnlösung krystallisiert es in langen, mattgelben Nadeln vom Schmp. 101°. Dieselben besitzen schwachen, an Kampher erinnernden Geruch.

Dass das Bromatom im vorliegenden Körper nicht an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, beweist die Thatsache, dass er aus Jodkalium momentan Jod abscheidet und beim Über-

giessen mit verdünnten Säuren sein Brom verliert unter Bildung bromfreier Salze des Triacetonalkamins.

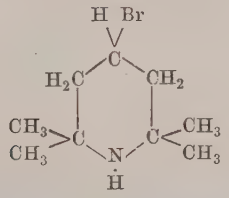
N-Bromtriacetonalkamin erleidet beim Kochen mit Wasser oder Alkalien keine Veränderung, wird aber von wässrigem Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Austausch von Wasserstoff gegen Brom in die ursprüngliche Base übergeführt.

Die Analyse bestätigte die oben angegebene Zusammensetzung.

I. 0·2278 g Substanz gaben 0·1806 g Bromsilber.
II. 0·1665 g „ „ bei 17° C und 740 $^{m}/_{m}$ Druck 9 cmm N.
III. 0·2022 g „ „ 0·1467 g Wasser und 0·3380 g Kohlensäure.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_9H_{18}NO\cdot Br$	I.	II.	III.
C = 45·76 %	—	—	45·58 %
H = 7·62 %	—	—	8·06 %
N = 5·93 %	—	6·09 %	—
Br = 33·89 %	33·73 %	—	—

γ-Bromtetramethylpiperidin.



Pauly und Harries[1]) haben bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Vinyldiacetonalkamin das γ-Bromtrimethylpiperidin erhalten. Auf gleiche Weise gelangt man zum γ-Bromtetramethylpiperidin, wenn man Triacetonalkamin mit der vierfachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure im Digestionsrohr eine Stunde auf 150° erhitzt.

Beim Erkalten scheidet sich das Bromhydrat der Base in braungefärbten Nadeln aus. Zur Reinigung wird es in heissem Wasser gelöst, längere Zeit mit Tierkohle gekocht und danach einige Male aus Wasser umkrystallisiert. [Löss-

[1]) B. B. 31, 666.

lichkeit 1:10]. Man erhält es so in schönen weissen Nadeln. Der gereinigte Körper wurde analysiert.

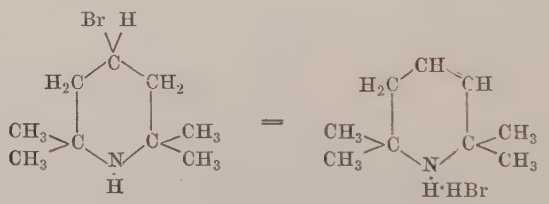
I. 0·1600 g Substanz lieferten 0·2109 g Kohlensäure und 0·0950 g Wasser.
II. 0·2790 g „ „ bei 743 $^{m}/_{m}$ Druck und 17° C = 12·8 ccm N.

Berechnet für: $C_9H_{19}NBr_2$	Gefunden: I.	II.
C = 35·88 %	35·94 %	—
H = 6·31 %	6·59 %	—
N = 4·65 %	—	5·19 %.

Die zugehörige Base erhält man beim Verreiben des Bromhydrats mit Sodalösung oder verdünnter Natronlauge als weisses Pulver.

Sie löst sich leicht in Ligroïn und Benzol und hinterbleibt beim Verdunsten ihrer methylalkoholischen Lösung in langen, weissen Nadeln, die bei 46° schmelzen.

In Berührung mit Wasser lagert sich das γ-Bromtetramethylpiperidin nach und nach in Triacetoninbromhydrat um entsprechend der Gleichung:



Das gleiche findet langsam statt beim Liegen an der Luft, was man am Steigen des Schmelzpunktes des an der Luft verweilenden Präparates bemerkt.

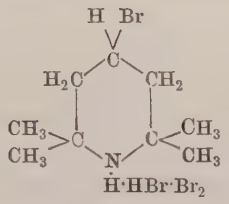
Die Base besitzt die Fähigkeit zu sublimieren, zersetzt sich dabei teilweise, indem Trimethylamingeruch wahrnehmbar wird.

Eine Brombestimmung ergab nachstehende Zahlen:

0·1160 g Substanz lieferten 0·0985 g Bromsilber.

Berechnet für: $C_9H_{18}NBr$	Gefunden:
Br = 36·36 %	36·13 %.

Perbrom-γ-Bromtetramethylpiperidinbromhydrat.



Wird das Bromhydrat des γ-Bromtetramethylpiperidins in verdünnter Bromwasserstoffsäure gelöst und in der Kälte mit der molekularen Menge Brom versetzt, so scheidet sich das Perbromid als orangegelber, krystallinischer Niederschlag aus.

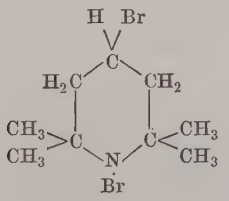
Derselbe löst sich leicht in Methyl- und Aethylalkohol und bleibt beim Verdunsten dieser Lösungsmittel in Gestalt von Nadeln zurück, die keinen Schmelzpunkt zeigen, sondern sich bei Steigerung der Temperatur allmählich zersetzen.

Beim Liegen an der Luft zerfällt der Körper in seine Komponenten, desgleichen beim Kochen mit Wasser. In Berührung mit Jodkaliumlösung setzt er Jod in Freiheit. Aceton wird durch das Perbromid bromiert unter Abscheidung des Bromhydrats vom γ-Bromtetramethylpiperidin. Eine Brombestimmung lieferte ein verhältnismässig gutes Resultat.

0·2506 g Substanz gaben 0·4070 g Bromsilber.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{19}NBr_3$	
Br = 69·41 %	69·11 %.

N-Brom-γ-Bromtetramethylpiperidin.



kann erhalten werden, wenn man den vorigen Körper mit verdünnter Sodalösung zusammen verreibt.

Dabei geht die orangerote Farbe des Perbromids in eine gelbe über, und man erhält das N-bromierte γ-Bromtetramethylpiperidin in nahezu quantitativer Ausbeute. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Benzol und Ligroïn. Aus letzterem krystallisiert es in centimeterlangen, gelben Prismen vom Schmelzpunkt 54°.

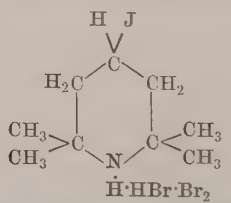
Der Körper riecht stark nach Kampher und scheidet aus Jodkalium Jod ab. Ammoniak sowohl wie verdünnte Salzsäure und Bromwasserstoffsäure spalten in der Hitze das am Stickstoff substituierte Brom ab unter Rückbildung von γ-Bromtetramethylpiperidin. Im Gegensatz dazu ist das N-Brom-γ-Bromtetramethylpiperidin sehr beständig gegen kochendes Wasser und heisse Alkalien.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0·3282 g Substanz lieferten 0·4388 g Kohlensäure und 0·1780 g Wasser.
II. 0·3064 g „ „ 0·3844 g Bromsilber.

Berechnet für: $C_9H_{17}NBr_2$	Gefunden: I.	II.
C = 36·12 %	36·46 %	—
H = 5·68 %	6·02 %	—
Br = 53·51 %	—	53·38 %.

Perbrom-γ-Jodtetramethylpiperidinbromhydrat.



Das von E. Fischer[1]) durch Anlagerung von Jodwasserstoff an Triacetonin gewonnene γ-Jodtetramethylpiperidin kann analog dem γ-Bromtetramethylpiperidin erhalten werden, wenn Triacetonalkamin mit 4 Teilen rauchender Jodwasserstoffsäure im Einschlussrohr auf 150° etwa 1 Stunde lang erhitzt wird.

Die durch Verreiben des so entstehenden Jodhydrats mit Natronlauge erhaltene Base besitzt die von E. Fischer angegebenen Eigenschaften und schmilzt bei 90°.

---

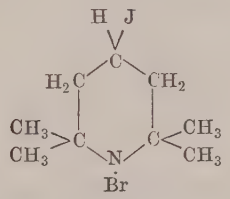
[1]) B. B. 17, 1791.

Wird das Bromhydrat dieser Base in viel Wasser gelöst und mit Bromlösung in der Kälte versetzt, so scheidet es sich zum grössten Teil als Perbromid aus. Das letztere ist orangegelb gefärbt und zeigt alle wesentlichen Eigenschaften eines Perbromids, indem es an der Luft und beim Kochen mit Wasser in seine Komponenten zerfällt und aus Jodkalium Jod frei macht.

Es löst sich in Methyl- und Aethylalkohol und krystallisiert aus diesen Lösungen in Nadeln, die keinen Schmelzpunkt zeigen.

Das Perbromid zeigt besondere Unbeständigkeit, sodass auf seine Analyse verzichtet werden musste. Da indessen zum vollständigen Ausfällen des γ-Jodtetramethylpiperidinbromhydrats als Perbromid 1 Molekül Brom erforderlich ist, so ist es wahrscheinlich den anderen Perbromiden analog zusammengesetzt.

N-Brom-γ-Jodtetramethylpiperidin.



Unterwirft man das eben beschriebene Perbromid der Einwirkung von verdünnter Sodalösung, indem man beide gut verreibt, so entsteht ebenfalls ein N-bromierter Körper.

Die Reaktion verläuft aber hierbei nicht so glatt wie bei der Darstellung des N-Brom-γ-Bromtetramethylpiperidins, denn die Hauptmenge des Perbromids wird einfach gespalten und nur ein kleiner Teil in N-Brom-γ-Jodtetramethylpiperidin übergeführt.

Letzteren Körper isoliert man, indem man von der überschüssigen Sodalösung abfiltriert, den Rückstand gut auswäscht und im gestrockneten Zustand mit Ligroïn extrahiert.

Das leicht lösliche N-Brom-γ-Jodtetramethylpiperidin wird aufgenommen und nach dem Verdunsten des Ligroïns in gelben, kleinen Nadeln erhalten. Es ist löslich in Aethylalkohol und

krystallisiert aus heissem Methylalkohol in warzenförmig angeordneten Krystallnadeln, die bei 98° schmelzen.

In seinem Verhalten ist das N-Brom-γ-Jodtetramethylperidin dem N-Bromtriacetonalkamin und N-Brom-γBromtetramethylpiperidin durchaus ähnlich.

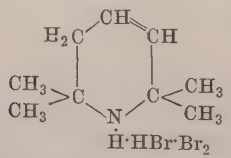
Es besitzt den an Kampher erinnernden Geruch, macht aus Jodkaliumlösung Jod frei und verliert beim Kochen mit Säuren sein Brom. Gegen heisse Alkalien und kochendes Wasser ist es sehr beständig.

Die im Exsiccator getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2195 g Substanz gaben 0·2693 g Bromsilber + Jodsilber.
II. 0·3009 g „ „ bei 15° und 744 $^{m}/_{m}$ Druck 10·9 cmm N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_9H_{17}NBrJ$	I.	II.
Br + J = 59·82 %	60·04 %	—
N = 4·04 %	—	4·15 %.

Perbromtriacetoninbromhydrat.



Das Triacetonin wird nach den Angaben von E. Fischer[1]) durch Wasserentziehung von Triacetonalkamin mittelst konzentrierter Schwefelsäure dargestellt.

Bei Herstellung von grösseren Mengen empfiehlt es sich, 1 Teil Alkamin mit 3 Teilen Schwefelsäure statt 1½ Stunde besser 2½ Stunde auf dem Wasserbade zu erhitzen, da immer ein Teil des Triacetonalkamins unverändert bleibt.

Bei der Einwirkung von Brom auf Triacetoninbromhydrat sind zwei Fälle von Addition denkbar; entweder lagert sich das Brom unter Aufhebung der Doppelbindung an die zweifach gebundenen Kohlenstoffatome an, oder es wird vom Stickstoff addiert. In der Kälte, sowie bei gewöhnlicher Temperatur pflegt nur der letztere Fall einzutreten.

---

[1]) B. B. 16, 1604.

Das Perbromid wird daher erhalten, wenn man Triacetonin in einem Gemisch von Alkohol und verdünnter Bromwasserstoffsäure löst und bei gewöhnlicher Temperatur die molekulare Menge Brom in Bromkaliumlösung zufliessen lässt. Dabei fällt ein orangeroter Niederschlag aus, der sich bei längerem Liegen an der Luft unter Bromverlust entfärbt und aus Jodkaliumlösung augenblicklich Jod in Freiheit setzt.

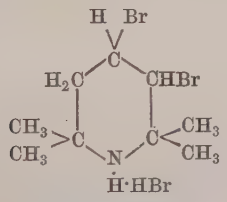
Das Perbromid ist in Äther und Chloroform so gut wie unlöslich, wird dagegen leicht von Methyl- und Aethylalkohol aufgenommen. Beim Verdunsten dieser Lösungsmittel erhält man den Körper in orangeroten Nadeln, die wenig scharf bei ca. 55° schmelzen.

Die Brombestimmungen der im Exsiccator getrockneten Substanz gaben folgende Werte:

I. 0·2116 g Substanz lieferten 0·3090 g Bromsilber.
II. 0·2523 g „ „ 0·3680 g „

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_9H_{18}NBr_3$	I.	II.
Br = 63·15 %	62·13 %	62·06 %.

Dibromtetramethylpiperidin-bromhydrat.



Erhitzt man eine grössere Menge des getrockneten Perbromtriacetoninbromhydrats für sich in einem Kölbchen, so tritt zunächst Schmelzung ein; wenig oberhalb des Schmelzpunktes erstarrt die Masse plötzlich, ohne dass Bromverlust stattfindet.

Der Vorgang, der mit einem Farbenwechsel von Rot in Mattgelb verbunden ist, verläuft zuweilen heftig, sodass Spritzen eintritt. Das Reaktionsprodukt besteht aus bromwasserstoffsaurem Dibromtetramethylpiperidin und bildet sich aus dem Perbromid durch Wanderung der Bromatome vom Stickstoff an die zweifach gebundenen Kohlenstoffatome.

Man reinigt den Körper durch mehrfaches Umkrystallisieren aus heissem Wasser [Löslichkeit 1 : 60]. Er bildet unterm Mikroskop gesehen kurze, sechsseitige Prismen, die sich bei 170° zersetzen. In organischen Lösungsmitteln ist er mit Ausnahme von Alkohol so gut wie unlöslich.

Die Analyse der bei 105° getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

I. 0·3860 g Substanz lieferten 0·4070 g Kohlensäure und 0·1568 g Wasser.
II. 0·2946 g „ „ bei 21° und 744 $^{m}/_{m}$ Druck 11·1 ccm N.
III. 0·2421 g „ „ 0·3597 g Bromsilber.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_9H_{18}NBr_3$	I.	II.	III.
C = 28·42 %	28·75 %	—	—
H = 4·73 %	4·51 %	—	—
N = 3·68 %	—	4·19 %	—
Br = 63·15 %	—	—	63·22 %.

Die zugehörige Base konnte nicht dargestellt werden, denn beim Verreiben des Bromhydrats mit Sodalösung oder beim Schütteln desselben mit verdünnter Natronlauge wird neben Bromwasserstoff auch das Brom abgespalten, und es bildet sich Triacetonin zurück.

Verhalten einiger Farbstoffe gegen Jod und Anwendung davon.

Das oben angedeutete Verhalten einiger Farbstoffe, die den Dimethyl- oder Diaethylanilinrest enthalten, mit Jod oder Chlorjod als unlösliche Perhaloïde aus ihren Lösungen ausgefällt zu werden, lässt sich zu einer einfachen Bestimmung derselben in ihren Handelsabmischungen benutzen.

Die Versuche erstreckten sich auf Methylenblau, Rhodamin und Krystallviolett.

Alle drei Farbstoffe addieren je zwei Atome Jod, da sie im Molekül nur ein quaternär gebundenes Stickstoffatom ent-

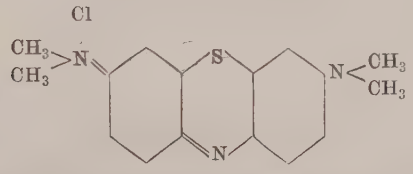
halten. Ihr Verhalten stimmt demnach überein mit dem der fettaromatischen, tertiären Amine, die auch nur Additionsprodukte bilden, wenn ihr Stickstoffatom fünfwertig ist, d. h. wenn ihre halogenwasserstoffsauren Salze mit Halogenen in Berührung kommen.

Da Farbstoff und Jod stets in molekularen Mengen mit einander reagieren und die Fällung der Perjodide eine quantitative ist, so gelingt eine Gehaltsbestimmung des Farbstoffs leicht auf titrimetrischem Wege.

Zur Analyse verfährt man so, dass man eine abgewogene Menge vom Farbstoff in der entsprechenden Menge Wasser löst und diese Lösung mit $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung titriert. Die überstehende Flüssigkeit ist nach vollständiger Abscheidung des Perjodids farblos und gestattet, den Endpunkt der Reaktion deutlich durch Tüpfeln auf Stärkepapier zu erkennen.

Als Beleg für die Brauchbarkeit dieser Methode dienen folgende Analysen.

I. *Methylenblau*

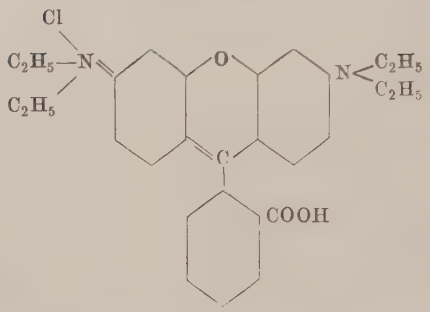


scheidet sich beim Versetzen seiner wässrigen Lösung mit Jodlösung als schwarzes Perjodid aus.

Ein Handelsprodukt, dessen Prozentgehalt durch Probefärben zu annähernd 90 % ermittelt worden war, gab bei der Titration folgende Werte:

Substanzmenge:	Verbrauch an $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung:	Prozentgehalt:
0·6720 g	37 ccm	87·9 %
0·9252 g	50·7 ccm	87·5 %
1·0000 g	54·9 ccm	87·7 %.

II. *Rhodamin B.*

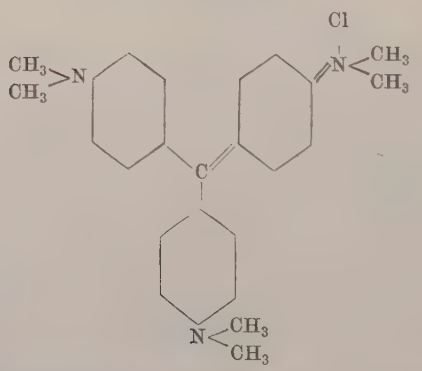


liefert ein braunrot gefärbtes Perjodid, das aus der wässrigen Lösung des Rhodamins flockig ausfällt. Eine stark mit Dextrin verdünnte Handelsmarke ergab beim Titrieren folgende Zahlen:

Substanzmenge:	Verbrauch an $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung:	Prozentgehalt:
0·4941 g	6·6 ccm	31·9 %
0·5660 g	7·7 ccm	32·5 %
0·8595 g	11·6 ccm	32·2 %.

Mit diesen Resultaten stimmte der durch Probefärben ermittelte Prozentgehalt von ca. 30 % überein.

III. *Krystallviolett.*



bildet wie Methylenblau ein schwarzes Perjodid, das sich quantitativ aus der wässrigen Lösung des Farbstoffs aus-

scheidet. Ein chemisch reines Präparat gab beim Titrieren folgende Werte:

Substanzmenge:	Verbrauch an $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung:	Prozentgehalt:
0·3101 g	15·2 ccm	99·85 %
0·6405 g	31·5 ccm	100·00 %
0·7348 g	36·0 ccm	99·80 %.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Aus Dimethylanilinchlorhydrat entsteht mit Chlorjod salzsaures Dimethylanilinchlorjodid.
2. Beim Behandeln von salzsaurem Diaethylanilin mit Chlorjod bildet sich salzsaures Diaethylanilinchlorjodid.
3. Salzsaures Diaethylanilinchlorjodid liefert mit Alkalien p-Joddiaethylanilin.
4. Aus p-Bromdimethylanilin entsteht mit Salzsäure und Chlorjod salzsaures p-Bromdimethylanilinchlorjodid.
5. Salzsaures Tetramethyldiamidobenzophenon reagiert mit Chlorjod unter Bildung von salzsaurem Tetramethyldiamidobenzophenonchlorjodid.
6. Aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Chlorjod entsteht ein Additionsprodukt von der Formel

$$\left(C_6H_4{<}^{NO}_{N(CH_3)_2}HCl\right)_2ClJ.$$

7. Brom reagiert mit bromwasserstoffsaurem Diaethylanilin unter Bildung von Perbromdiaethylanilinbromhydrat.
8. Jodwasserstoffsaures o-Diaethyltoluidin bildet mit Jod Perjod-o-Diaethyltoluidinjodhydrat.
9. Aus jodwasserstoffsaurem p-Bromdimethylanilin und Jod entsteht Perjod-p-Bromdimethylanilinjodhydrat.
10. Jod reagiert mit halogenwasserstoffsaurem p-Joddimethylanilin unter Bildung von Perjod-p-Joddimethylanilinjodhydrat.
11. Aus bromwasserstoffsaurem p-Bromdimethylanilin und Bromjod entsteht bromwasserstoffsaures p-Bromdimethylanilinbromjodid.
12. Chlorjod reagiert mit Trimethylphenylammoniumjodid unter Bildung von Trimethylphenylammoniumperjodid und Trimethylphenylammoniumdichlorjodid.

13. Salzsaures Monomethylanilin bildet mit Chlorjod salzsaures Monomethylanilinchlorjodid.
14. Unter der Einwirkung von Ammoniak geht salzsaures Monomethylanilinchlorjodid über in p-Jodmonomethylanilin.
15. Aus salzsaurem Monoaethylanilin und Chlorjod entsteht salzsaures Monoaethylanilinchlorjodid.
16. Salzsaures Monoaethylanilinchlorjodid wird durch Ammoniak übergeführt in p-Jodmonoaethylanilin.
17. Brom reagiert mit Monoaethylanilinbromhydrat unter Bildung von Dibrommonoaethylanilin.
18. Aus bromwasserstoffsaurem Triacetonalkamin und Brom entsteht Perbromtriacetonalkaminbromhydrat.
19. Perbromtriacetonalkaminbromhydrat liefert beim Verreiben mit Sodalösung N-Bromtriacetonalkamin.
20. Beim Erhitzen von Triacetonalkamin mit rauchender Bromwasserstoffsäure unter Druck entsteht das Bromhydrat des γ-Bromtetramethylpiperidins.
21. Bromwasserstoffsaures γ-Bromtetramethylpiperidin liefert mit Brom Perbromtetramethylpiperidinbromhydrat.
22. Perbromtetramethylpiperidinbromhydrat wird durch Sodalösung übergeführt in N-Brom-γ-Bromtetramethylpiperidin.
23. Das durch Erhitzen von Triacetonalkamin mit rauchender Jodwasserstoffsäure erhaltene jodwasserstoffsaure γ-Jodtetramethylpiperidin liefert beim Verreiben mit Sodalösung γ-Jodtetramethylpiperidin.
24. Bromwasserstoffsaures γ-Jodtetramethylpiperidin reagiert mit Brom unter Bildung von Perbrom-γ-Jodtetramethylpiperidinbromhydrat.
25. Perbrom-γ-Jodtetramethylpiperidinbromhydrat geht unter dem Einflusse von Sodalösung teilweise über in N-Brom-γ-Jodtetramethylpiperidin.
26. Bromwasserstoffsaures Triacetonin liefert mit Brom Perbromtriacetoninbromhydrat.
27. Perbromtriacetoninbromhydrat geht beim Erhitzen für sich über in Dibromtetramethylpiperidinbromhydrat.
28. Die Bildung von Perjodiden kann für Methylenblau, Rhodamin und Krystallviolett zur titrimetrischen Bestimmung ihres Gehaltes benutzt werden.